



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월11일
 (11) 등록번호 10-1403480
 (24) 등록일자 2014년05월28일

- | | |
|---|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 405/14 (2006.01) C07D 407/10 (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0056098
(22) 출원일자 2012년05월25일
심사청구일자 2012년05월25일
(65) 공개번호 10-2013-0132036
(43) 공개일자 2013년12월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110094944 A | (73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
가재원
서울 관악구 남부순환로249길 22, 202호 (봉천동, 동남빌라)
이미혜
대전 유성구 엑스포로 448, 207동 304호 (전민동, 엑스포아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희 |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 9 항

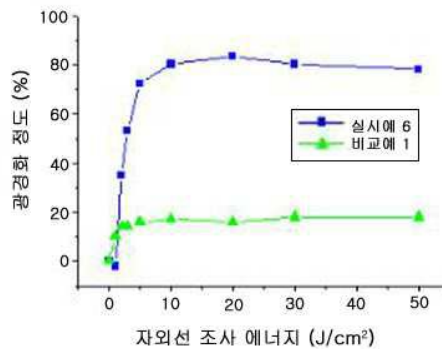
심사관 : 나영민

(54) 발명의 명칭 **광개시제가 필요없는 중합성 메조겐 및 이를 포함하는 중합성 액정 조성물**

(57) 요약

본 발명은 광개시제가 필요없는 중합성 메조겐 및 이를 포함하는 중합성 액정 조성물에 관한 것으로, 구체적으로 상기 중합성 메조겐 화합물은 광반응성기로 퓨릴아크릴레이트를 도입함으로써 광개시제가 필요없이 광가교 가능하고, 상대적으로 낮은 에너지에서 중합이 가능하며, 비대칭 구조를 도입함으로써 호스트 액정과 우수한 용해성을 가질 뿐만 아니라 광가교 후 선경사각의 안정성을 향상시키는 효과가 있으므로, 중합성 액정 조성물 특히 고분자 안정화 배향 유형의 액정디스플레이용 중합성 액정 조성물로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자
김진수
 대전 유성구 오룡1길 39, (탑립동)
김윤호
 대전광역시 유성구 궁동 KAIST APT 210호
장광석
 충북 청주시 상당구 우암로30번길 11, (우암동)

김희주
 경북 상주시 외답5길 35, (외답동)
박정신
 대전 유성구 신성남로 113, 305호 (신성동, 보금빌라)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 100400-35
 부처명 지식경제부
 연구사업명 부품소재기술개발사업
 연구과제명 고속응답(5ms) LCD용 VA형 광반응성 액정 및 광배향막 개발(2단계_1차)
 기 여 율 1.2/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2011.06.01 ~ 2012.05.31

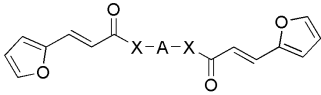
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 SI-1204
 부처명 기획예산처
 연구사업명 정부출연 일반사업
 연구과제명 화학소재특성 고속개발 기반구축사업
 기 여 율 0.8/2
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

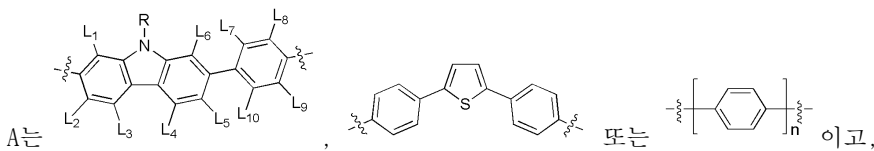
하기 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

X는 O이고;



상기 A에 있어서,

R은 H, -R¹-, -C(=O)-R¹-, -C(=O)-Ar-O-R¹- 및 C(=O)-Ar-NH-R¹-로부터 선택되는 어느 하나이고;

R¹은 C₁ - C₁₀의 직쇄 또는 측쇄의 알킬렌기이고;

Ar는 C₅ - C₆의 단일고리 아릴렌기이고;

L₁, L₂, L₃, L₄, L₅, L₆, L₇, L₈, L₉ 및 L₁₀은 독립적으로 -H, -F, -CH₃ 및 -CF₃으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이고;

n은 1 - 3의 정수이다).

청구항 2

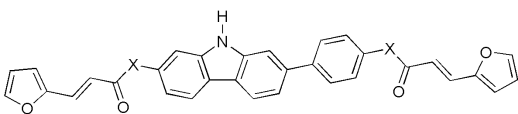
삭제

청구항 3

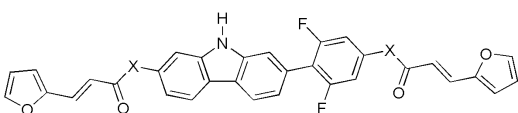
제1항에 있어서,

화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐은 하기 화학식 2 내지 4, 및 6 내지 9로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 중합성 메조겐:

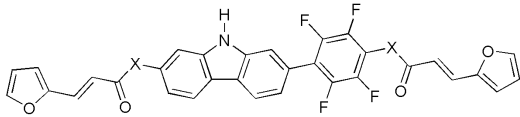
[화학식 2]



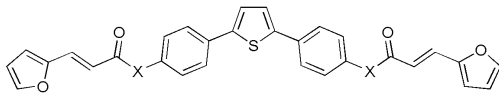
[화학식 3]



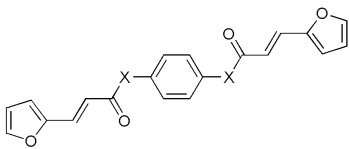
[화학식 4]



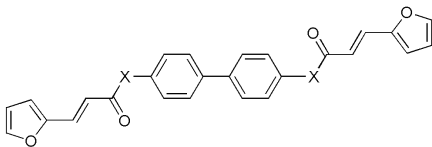
[화학식 6]



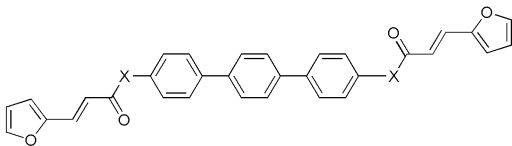
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 화학식 2 - 9에서
X는 제1항에서 정의한 바와 같다).

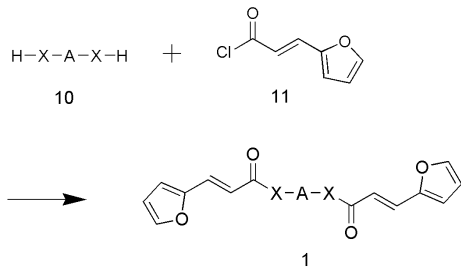
청구항 4

제1항에 있어서,
상기 중합성 메조젠은 광개시제가 필요없이 광중합 가능한 것을 특징으로 하는 중합성 메조젠.

청구항 5

하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,
화학식 10의 화합물을 유기 용매 및 촉매 하에서 화학식 11의 화합물과 반응시켜 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 중합성 메조젠의 제조방법:

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서,
X 및 A는 제1항에서 정의한 바와 같다).

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 유기 용매는 디클로로메탄인 것을 특징으로 하는 중합성 메조겐의 제조방법.

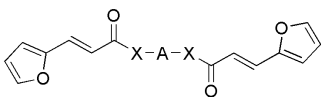
청구항 7

제5항에 있어서,
상기 촉매는 피리딘 또는 트리에틸아민인 것을 특징으로 하는 중합성 메조겐의 제조방법.

청구항 8

하기 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐을 포함하는 중합성 액정 조성물:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,
X 및 A는 제1항에서 정의한 바와 같다).

청구항 9

제8항의 중합성 액정 조성물을 포함하는 액정층을 구비한 고분자 안정화 배향 액정디스플레이.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 액정 디스플레이는 수직 배향 유형의 액정 디스플레이인 것을 특징으로 하는 고분자 안정화 배향 액정 디스플레이.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광개시제가 필요없는 광반응성기로 2-푸릴아크릴레이트가 도입된 중합성 메조겐 및 이를 포함하는 중합성 액정 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고도의 디지털화, 정보화가 가속화되면서 많은 IT(Information Technology) 기기들이 생활 속에서 이용되고 있으며 그를 위한 디스플레이 기술도 많은 발전을 하고 있다. 과거 사용되었던 전자 디스플레이 중 가장 대표적인 것은 TV나 컴퓨터 모니터 등에 사용되었던 CRT(Cathode Ray Tube)모니터이다. 그러나 CRT 모니터는 부피가 크고 중량이 무겁기 때문에 대형화와 휴대화에 어려움이 있고 소비전력이 높으며, 높은 구동전압으로 점차 다른 평판 디스플레이가 그 자리를 대체하고 있다.

[0003] CRT의 한계를 극복하기 위한 평판 디스플레이로는 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel), OLED(Organic Light Emitting Diodes) 등이 대표적이며, 이중 현재 가장 보편적인 것이 LCD이다. 액정과 반도체 기술이 접목된 LCD는 얇고 가벼우며 소비전력이 낮은 장점으로 인해 현재 대형 TV(Television), PC(Personal Computer) 모니터, 각종 측정장치의 표시소자, PMP(Portable Multimedia Player) 또는 MP3(MPEG(Moving Picture Experts Group)-1 Audio Layer-3) 기기, 자동차의 내비게이션 장치, 휴대폰 등에 널리 응용되고 있다. 고품질의 대형 LCD를 구현하기 위해서는 광시야각, 고휘도, 높은 콘트라스트비 및 빠른 응답속도가 요구된다.

[0004] 액정 디스플레이는 액정 셀 및 편광판을 가진다. 편광판은 보호 필름 및 편광막으로 이루어져 있고, 이는 폴리비닐알코올 필름으로 이루어지는 편광막을 요오드로 염색하고, 연신을 실시하여 양면을 보호 필름으로 적층하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 투과형 LCD에서는, 상기 편광판을 액정 셀의 양측에 장착하고, 나아가서는 1 장 이상의 광학 이방성층을 갖는 광학 보상 시트를 배치하는 경우도 있다. 한편, 반사형 LCD에서는 반사판, 액정 셀, 1 장 이상의 광학 보상 시트, 및 편광판의 순서대로 배치한다. 액정 셀은 액정 분자, 그것을 봉입하기 위한 2 장의 기판 및 액정 분자에 전압을 가하기 위한 전극층으로 이루어진다.

[0005] 액정 셀은 액정 분자의 배향 상태의 차이로 ON, OFF 표시를 하게 되고, 투과형 및 반사형 중 어느 것에도 적용할 수 있어, TN(Twisted nematic), IPS(in-Plane Switching), OCB(Optically Compensatory Bend), VA(Vertically Aligned), ECB(Electrically Controlled birefringence), STN(Super Twisted Nematic) 등과 같은 다양한 유형의 액정디스플레이가 개발되고 있다. 또한, 이들 각각의 유형은 고유한 액정 배열을 하고 있으며, 고유한 광학 이방성을 갖고 있다. 따라서, 이들 액정 유형의 광학 이방성으로 인해 선형 편광된 빛의 광축의 변화를 보상하기 위해서는 다양한 광학 이방성의 보상 필름이 요구되고 있는 실정이다.

[0006] 액정 양식의 광학 이방성을 보상하기 위하여 중합성기를 가지는 액정 화합물을 편광판이나 위상차판 등의 광학 소자에 응용할 수 있다. 이러한 광학 소자는 광학 이방성을 가지는 중합성 액정을 액정상태에서 중합하고 그 상태를 고정화함으로써 얻을 수 있고 상기 중합성 액정은 액정상태에서 적절한 배향 제어를 행한 뒤 배향상태를 유지하며 중합시킬 수 있다. 따라서, 액정 골격의 배향 상태를 호모지니어스 배향, 하이브리드 배향, 경사 배향, 호메오토로픽 배향, 트위스트 배향 등의 상태로 고정화하는 것에 의해 여러 가지의 광학 이방성을 가지는 중합체를 얻을 수 있다.

[0007] 상기 호모지니어스 배향을 가지는 중합체는 예를 들면 1/2 파장판, 1/4 파장판, 또는 다른 광학기능을 가지는 필름과 조합하여 사용할 수 있고, 하이브리드 배향을 가지는 중합체는 TN 유형의 액정디스플레이의 시야각 보상판으로 응용할 수 있다. 또한, 호메오토로픽 배향을 가지는 중합체는 다른 광학기능을 가지는 필름과 조합하여 편광판의 시야각 특성을 개선할 수 있고, 광축의 방향이 nz 방향에 있고 광축 방향의 굴절률이 직교하는 방향의 굴절률보다 크면 굴절률 타원체에서는 포지티브 c-플레이트로 분류된다. 상기 포지티브 c-플레이트는 다른 광학기능을 가지는 필름과의 조합으로 수평 배향한 IPS 유형의 액정디스플레이의 광학 보상, 특히 편광판의 시야각 특성의 개선용에 응용할 수 있다.

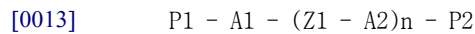
[0008] 또한, 중합성기를 가지는 액정 화합물은 특히 현재 고급 모니터와 대형 TV 등에 널리 사용되고 있는 VA 유형의 액정 디스플레이 중 고분자 안정화 배향(PSA: Polymer Sta_바일ized Aligned) 또는 고분자 안정화 수직배향(PS-VA: Polymer Sta_바일ized-Vertical Aligned) 유형의 액정디스플레이에 이용할 수 있다.

[0009] VA 유형의 액정 디스플레이의 액정 셀은 2개의 투명전극 사이에 일반적으로 음의 유전율 이방성을 갖는 호스트 액정을 포함하고 있으며, 전압이 인가되지 않은 off 상태에서는 이러한 액정 분자들은 전극 표면에 수직으로 배향된다. 반면, 전극에 전압을 인가한 on 상태에서 액정 분자는 전극 표면에 평행하게 배향된다. 이러한 전압 인가 유무에 따른 액정의 수직과 수평 배향 현상에 따라, 편광판을 통과한 백라이트에서 나온 빛의 개폐를 조절할 수 있다. 이와 같은 VA 유형의 액정 디스플레이의 경우 전극에 전압 인가시 평행하게 배향되는 방향성을 미리 정해 주지 않으면 응답 속도가 매우 큰 단점이 있다.

[0010] PSA 또는 PS-VA 유형은 액정 셀 내의 수직배향형 액정의 경사를 제어하기 위한 방법으로, 액정 셀 내에 호스트 액정과 함께 자외선에 의해 중합 가능한 메조겐을 섞어 주는 방식이다. 이때 사용하는 광 반응성 메조겐은 수직 배향형 액정과 상호작용을 통해, 전극에 전압 인가시 호스트 액정이 놓는 방향으로 같이 움직여야 한다. 이렇게 경사를 유도한 후 광 조사를 통해 경화시켜 주고 나면 전압이 인가되지 않은 상태에서도 일정 경사를 유지하게 되고 다시 전압을 인가하게 되면 경사방향으로 호스트 액정이 빠르게 배향되어 고속 응답을 구현할 수 있게 된다.

[0011] 종래, 특허문헌 1 - 3에는 PSA 또는 PS-VA 유형 유형의 액정디스플레이용 중합성 메조겐이 개시되어 있다. 그러나 상기 개시된 중합성 메조겐은, 광 반응 효율이 낮아 중합되지 않고 남아 있는 미반응 단량체에 의한 전압유지율 저하 및 장기 신뢰성의 문제가 있었다. 광 반응기에 장파장에서의 흡수가 낮아 생기는 또 다른 문제는 중합을 위해 많은 노광량 요하는 것이다. 이러한 높은 에너지는 호스트 액정 및 반응성 메조겐의 구조 설계를 제한하는 요인이 되고 있다. 장파장에서의 낮은 반응성 문제의 해결을 위해 광개시제를 사용하는 경우도 보고되었으나, 사용한 광개시제가 불순물로 작용하여 소자의 특성 저하를 일으키는 문제점이 있다.

[0012] 또한, 특허문헌 4에는 선경사를 갖도록 배향된 배향 기저 막과 하기 화학식으로 표시되는 중합된 메조겐을 갖는 배향 조절 막의 이중 층을 구비하는 배향막을 포함하는 액정 표시 장치가 개시되어 있다:

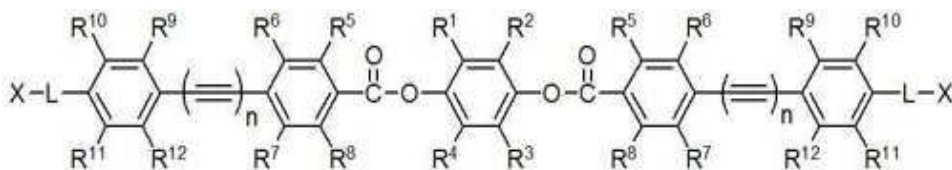


[0014] 상기 식에서,

[0015] P1 및 P2는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 등에서 독립적으로 선택되고;

[0016] A1 및 A2는 1,4-페닐렌 및 나프탈렌-2,6-다일 중에서 독립적으로 선택된다.

[0017] 나아가, 특허문헌 5에는 하기 화학식으로 표시되는 신규 메조겐 화합물이 개시되어 있다:



[0018]

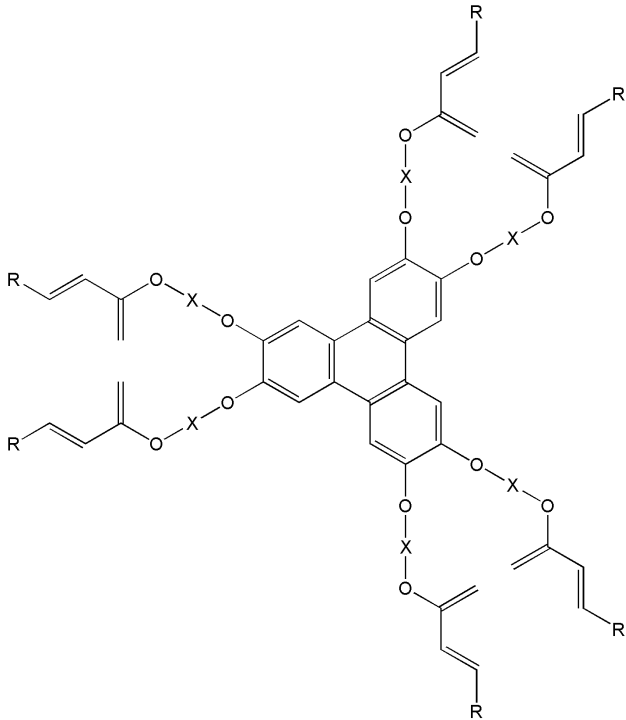
[0019] 상기 식에서,

[0020]



[0021]

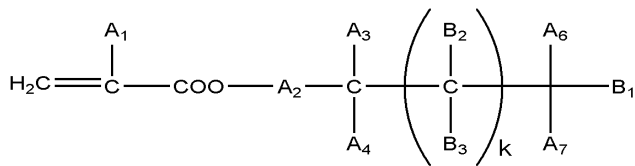
또한, 특허문헌 6는 본 발명은 하기 화학식의 액정화합물이 개시되어 있다.



[0022]

[0023]

특허문헌 4에는 하기 화학식으로 표시되는 중합성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 고분자 안정화 액정 조성물이 개시되어 있다:



[0024]

[0025]

그러나 살펴본 바와 같이, 아직까지 본 발명의 화합물의 구조를 갖는 광개시제가 필요없는 광반응성기인 퓨릴아 크릴레이트기가 도입된 중합성 메조겐에 관한 발명은 보고된 바 없다.

[0026]

액정표시장치를 구성하는 액정 디스플레이 유형 및/또는 이에 필요한 광학 이방성을 갖는 중합성 필름은 요구 성능에 따라 원반형 구조 또는 막대형 구조의 중합성 액정 또는 중합성 메조겐 화합물로부터 선택이 가능하다.

[0027]

또한, 중합성 액정 조성물은 네마틱 상을 가지고 배향성이 균일해야 하며 용도에 따른 배향 형태를 달리할 수 있어야 한다. 또한, 중합 후에는 기관과의 밀착성, 광학, 투명성 및 좋은 내후성을 가져야 광학 이방성을 가지는 필름을 제조할 수 있다.

[0028]

나아가, PSA 또는 PS-VA 유형의 액정 디스플레이에 사용되는 중합성 메조겐은 광반응 효율이 높아야하고 나아가 사용한 광개시제가 불순물로 작용해 소자의 특성을 저하하지 않도록 광개시제 없이 중합 가능할 필요성이 있다.

또한, 호스트 액정과 혼합을 통해 액정 셀을 제작하기 때문에 호스트 액정과 용해도 역시 높아야 한다. 나아가 호스트 액정이 높은 방향으로 기울어진 메조겐의 선경사각에 안정성을 부여할 수 있도록 적절한 코어가 필요하다.

[0029] 이에, 본 발명자는 광개시제 없이 중합 가능한 메조겐에 대한 관심을 가지고 중합성 액정 조성물 개발에 연구를 진행하던 중, 본 발명의 퓨릴아크릴레이트를 광반응성기로 갖는 중합성 메조겐이 광개시제가 필요없이 광가교 가능하고, 상대적으로 낮은 에너지에서 중합이 가능하며, 호스트 액정과 우수한 용해성을 가질 뿐만 아니라 광가교 후 선경사각의 안정성을 향상시키는 효과가 있으므로 중합성 액정 조성물 특히 고분자 안정화 배향 유형의 액정디스플레이용 중합성 액정 조성물로 유용하게 사용될 수 있음을 밝힘으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0030] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특표평 공보 제10-513457호
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특개 공보 제2005-60373호
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특표평 공보 제2001-527570호
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 대한민국 공개특허 제2011-0104416호
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 대한민국 공개특허 제2011-0094944호
- (특허문헌 0006) 특허문헌 6: 대한민국 공개특허 제2009-0112167호
- (특허문헌 0007) 특허문헌 7: 대한민국 공개특허 제2010-0014375호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0031] 본 발명의 목적은 광개시제가 필요없는 광반응성기로 퓨릴아크릴레이트가 도입된 중합성 메조겐을 제공하는 데 있다.

[0032] 또한, 본 발명의 목적은 상기 중합성 메조겐을 포함하는 중합성 액정 조성물을 제공하는 데 있다.

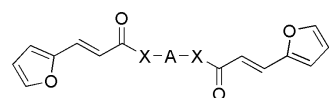
[0033] 나아가, 본 발명의 목적은 상기 중합성 액정 조성물을 포함하는 액정층을 구비하는 고분자 안정화 배향 액정디스플레이를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0034] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0035] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐을 제공한다:

[0036] [화학식 1]



[0037]

[0038] (상기 A 및 X는 본 명세서에서 기재한 바와 같다.).

[0039] 또한, 본 발명의 목적은 상기 중합성 메조젠을 포함하는 중합성 액정 조성물을 제공하는 데 있다.

[0040] 나아가, 본 발명의 목적은 상기 중합성 액정 조성물을 포함하는 액정층을 구비하는 고분자 안정화 배향 액정 디스플레이를 제공하는 데 있다.

발명의 효과

[0041] 본 발명의 중합성 메조젠은 광반응성기로 푸릴아크릴레이트를 도입함으로써 광개시제가 필요없이 광가교 가능하고, 상대적으로 낮은 에너지에서 중합이 가능하며, 비대칭 구조를 도입함으로써 호스트 액정과 우수한 용해성을 가질 뿐만 아니라 광가교 후 선경사각의 안정성을 향상시키는 효과가 있으므로, 중합성 액정 조성물 특히 고분자 안정화 배향 유형의 액정디스플레이용 중합성 액정 조성물로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명에 따른 푸릴아크릴레이트기가 도입된 카바졸계 비대칭 중합성 메조젠의 핵자기공명 분광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

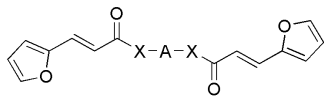
도 2는 본 발명의 푸릴아크릴레이트기가 도입된 중합성 메조젠의 우수한 광반응성을 확인하기 위하여, 실시예 6 및 비교예 1의 화합물에 대하여, 광경화 정도를 계산하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

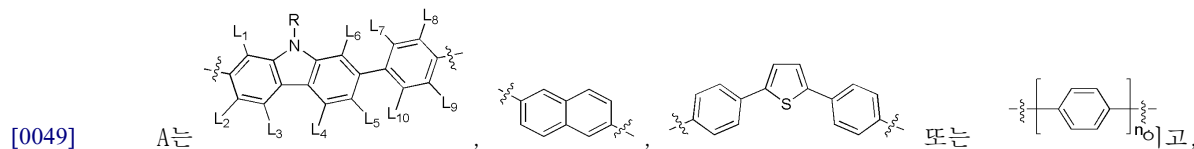
[0043] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0044] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 푸릴아크릴레이트기가 도입된 중합성 메조젠 화합물을 제공한다.

[0045] [화학식 1]



[0046] 상기 화학식 1에서,
 [0047] X는 O, NH 또는 S 이고;



[0050] 상기 A에 있어서,

[0051] R은 H, -R', -C(=O)-R', -C(=O)-Ar-O-R' 및 C(=O)-Ar-NH-R'로부터 선택되는 어느 하나이고;

[0052] R'은 직쇄 또는 분지쇄의 C₁ - C₂₀의 알킬렌기이고;

[0053] Ar는 C₅ - C₃₀의 아릴렌기이고;

[0054] L₁, L₂, L₃, L₄, L₅, L₆, L₇, L₈, L₉ 및 L₁₀은 독립적으로 -H, -F, -CH₃ 및 -CF₃으로 이루어지는 군으로부터 선택되

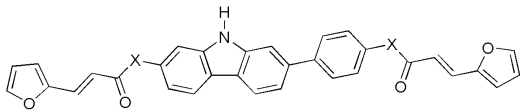
는 어느 하나이고;

[0055] n은 1 - 3의 정수이다.

[0056] 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐에 있어서, R'는 C₁ - C₁₀의 직쇄 또는 측쇄의 알킬렌기이고, Ar은 C₁ - C₅의 단일고리의 아릴렌기이다.

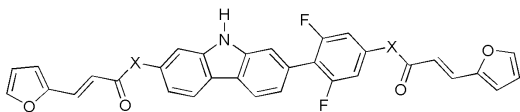
[0057] 더욱 바람직하게는, 상기 상기 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐은 하기 화학식 2 - 9로 표시되는 화합물 중 어느 하나이다:

[0058] [화학식 2]



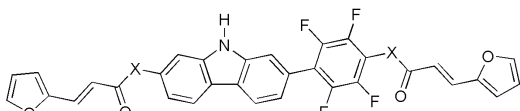
[0059]

[0060] [화학식 3]



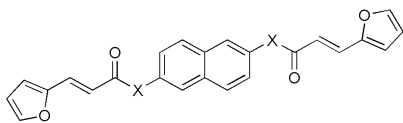
[0061]

[0062] [화학식 4]



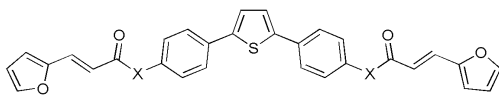
[0063]

[0064] [화학식 5]



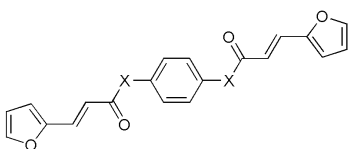
[0065]

[0066] [화학식 6]



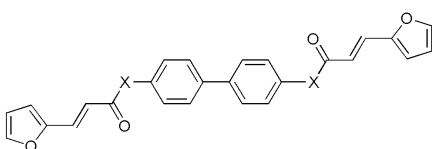
[0067]

[0068] [화학식 7]



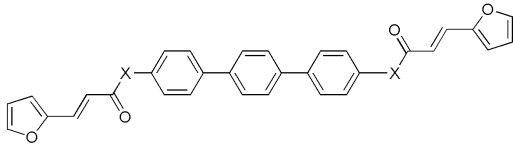
[0069]

[0070] [화학식 8]



[0071]

[0072] [화학식 9]



[0073]

[0074] 화학식 2 - 9에 있어서,

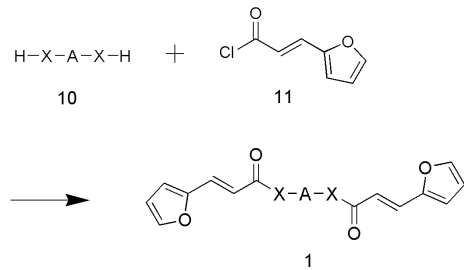
[0075] X는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0076] 구체적으로, 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐에 있어서, 상기 푸릴아크릴레이트기는 광개시제가 필요없는 광반응을 통해 광가교 할 수 있는 특징이 있다. 종래, 고분자 안정화 유형의 액정 디스플레이용 중합성 메조겐을 사용할 경우 장파장에서의 낮은 반응성 문제의 해결을 위해 광개시제를 사용함으로써 광개시제가 불순물로 작용하여 소자의 특성 저하를 일으키는 문제점이 있었다. 그러나 본 발명은 광개시제가 필요없이 광반응할 수 있는 푸릴아크릴레이트를 도입함으로써 상기 종래 문제점을 극복할 수 있는 효과가 있다.

[0077] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

[0078] 화학식 10의 화합물을 유기 용매 및 촉매 하에서 화학식 11의 화합물과 반응시켜 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐의 제조방법을 제공한다:

[0079] [반응식 1]



[0080]

[0081] 상기 반응식 1에서,

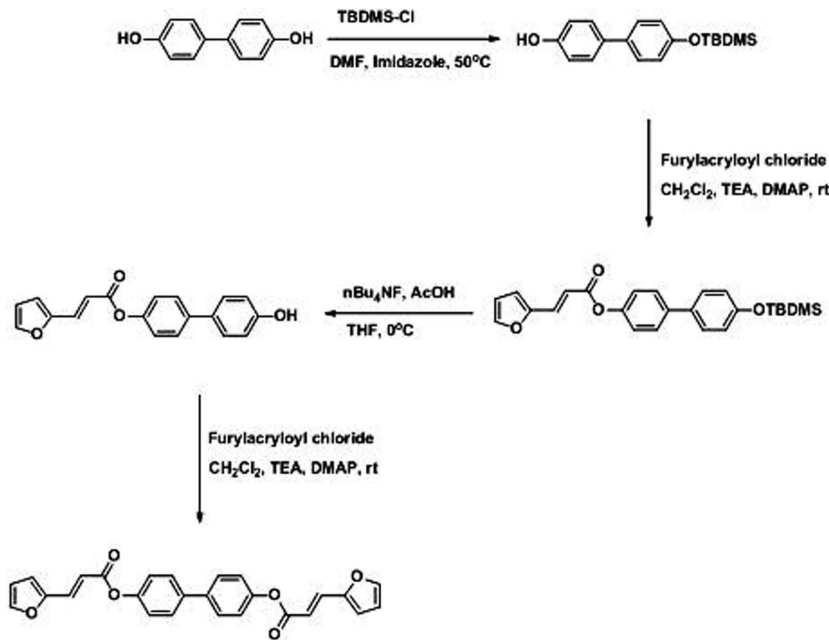
[0082] X 및 A는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0083] 이하, 상술한 상기 중합성 메조겐의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0084] 구체적으로, 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐의 제조방법에 있어서, 상기 화학식 10 및 화학식 11의 반응은 통상의 유기 용매 하에서 수행될 수 있다. 각 반응물질을 잘 용해할 수 있는 유기 용매라면 제한 없이 선택하여 이용할 수 있고, 상기 유기 용매는 단독으로 또는 혼합하여 이용할 수 있다. 바람직하게는 유기 용매로는 디클로로메탄을 사용할 수 있다.

[0085] 또한, 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐의 제조방법에 있어서, 화학식 10 화합물 및 화학식 11의 화합물의 반응 활성을 향상시키거나, 반응 속도를 향상시키기 위하여 필요에 따라 촉매를 더 첨가하여 반응시킬 수 있다. 상기 촉매는 각 제조 단계의 반응 활성 또는 반응 속도를 향상시킬 수 있는 촉매라면 종래의 어떤 촉매라도 제한없이 선택하여 사용할 수 있다. 바람직하게는, 고수율로 생성물을 얻기 위해서, 전이금속계 촉매, 아민계 촉매 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 피리딘 또는 트리에틸아민을 사용할 수 있다.

- [0086] 나아가, 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 중합성 메조겐의 제조방법에 있어서, 수득한 생성물은 종래의 정제 방법에 의해 불순물을 제거하여 순도를 조절할 수 있으며, 바람직하게는, 크로마토그래피법을 이용할 수 있다.
- [0087] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 중합성 액정 조성물을 제공한다.
- [0088] 또한, 본 발명은 상기 중합성 액정 조성물을 포함하는 액정층을 구비하는 고분자 안정화 배향 액정디스플레이를 제공한다. 바람직하게는 상기 액정 디스플레이는 수직 배향 유형의 액정 디스플레이이다.
- [0089] 실험예 1을 참조하면, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 광반응성기로 푸릴아크릴레이트를 도입한 중합성 메조겐 화합물은 약간의 가열로 인해 호스트 액정과 용해도가 우수함을 확인할 수 있다. 고분자 안정화 배향 유형의 액정 디스플레이는 액정의 경사를 제어하기 위해서, 액정 셀 내에 호스트 액정과 함께 자외선에 의해 중합 가능한 메조겐 화합물을 섞어 주는 방식이기 때문에, 호스트 액정과 용해도가 우수한 본 발명의 중합성 메조겐 화합물은 고분자 안정화 배향 유형의 액정디스플레이용 중합성 액정 조성물로 유용하게 사용될 수 있다.
- [0090] 실험예 2을 참조하면, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 광반응성기로 푸릴아크릴레이트를 도입한 중합성 메조겐 화합물은 광 반응 효율이 높기 때문에 남아 있는 미반응 단량체에 의한 전압유지율 저하 및 장기 신뢰성의 문제를 극복할 수 있고, 중합을 위해 많은 노광량을 요구하지 않기 때문에 높은 에너지로 인한 호스트 액정 및 반응성 메조겐 구조 설계를 제한하지 않을 뿐만 아니라, 광중합반응을 위해 광개시제를 사용하지 않으므로 광개시제가 불순물로 작용하여 소자의 특성을 저하시키는 문제점 또한 없다. 이로부터 본 발명의 중합성 메조겐 화합물은 고분자 안정화 배향 액정디스플레이의 중합성 액정 조성물로 유용하게 사용될 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0091] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 단 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0092] 본 발명의 광반응성기로 푸릴아크릴레이트기가 도입된 중합성 메조겐 화합물의 호스트 액정과 높은 용해성을 확인하기 위하여, 하기 실시예 1 - 5의 중합성 메조겐 화합물을 합성하였다.
- [0093] <실시예 1> 4,4'-비스(2-푸릴아크릴로일옥시)바이페닐 합성



[0094]

[0095]

4-tert-부틸디메틸실릴옥시-4'-하이드록시바이페닐의 합성

[0096]

디하이드록시 바이페닐 (3.0 g, 16.1 mmol)을 DMF(Dimethylformamide;디메틸포름아미드) (150 ml)에 녹인 후 이미다졸 (2.2 g, 32.2 mmol), TBDMS-Cl(tert-butyldimethylsilyl chloride;3차-부틸디메틸실릴 클로라이드) (2.7 g, 17.7 mmol)을 넣고 50 °C에서 2 시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 반응혼합물을 과량의 물에 부어 반응을 종료하고 여과 후 고체를 관 크로마토그래피 (헥산:초산 에틸=10:1)로 정제하여 흰색 고체 (2.3 g, 48 %)를 얻었다:

[0097]

¹H NMR (300MHz, CDC13) δ 7.44-7.39 (4H, m), 6.90-6.86 (4H, m), 1.02 (9H, s), 0.24 (6H, s); MS (EI) m/z = 300.0 (M⁺).

[0098]

4-tert-부틸디메틸실릴옥시-4'-(2-퓨릴아크릴로일옥시)바이페닐의 합성

[0099]

퓨릴아크릴 산 (1.3 g, 9.2 mmol)을 디클로로메탄 (60 ml)에 녹이고 DMF 2 - 3 방울을 넣은 후 온도를 0 °C로 낮추고 옥살릴 클로라이드 (0.8 ml, 9.2 mmol)를 천천히 넣고 2시간 후 온도를 상온으로 올려서 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 제조하였다.

[0100]

다른 반응기에 4-tert-부틸디메틸실릴옥시-4'-하이드록시바이페닐 (2.3 g, 7.7 mmol), TEA(triethanolamine;트리에탄올아민) (10.7 ml, 76.5 mmol)와 DMAP(dimethylaminopyridine) (94 mg, 0.8 mmol)를 혼합한 후 제조한 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 적가한 후 상온에서 3 시간 교반하였다. 반응혼합물을 과량의 물에 부어 반응을 종료한 후 관 크로마토그래피로 추출하고 농축하였다. 관 크로마토그래피 (HX:EA=5:1)로 정제하여 흰색 고체 (3.0 g, 93 %)를 얻었다:

[0101]

¹H NMR (300MHz,CDC13) δ 7.65 (1H, d), 7.60-7.54 (3H, m), 7.46 (2H, d), 7.22 (2H, d), 6.92 (2H, d), 6.71 (1H, d), 6.56-6.50 (2H, m), 1.02 (9H, s), 0.25 (6H, s); MS (EI) m/z = 420.1 (M⁺).

[0102]

4-하이드록시-4'-(2-퓨릴아크릴로일옥시)바이페닐의 합성

[0103]

4-tert-부틸디메틸실릴옥시-4'-(2-퓨릴아크릴로일옥시)바이페닐 (3.0 g, 7.1 mmol)을 THF (100 ml)에 녹인 후 온도를 0 °C로 낮춘 후 미리 혼합한 n-Bu4NF(tetra-n-butylammonium fluoride;테트라-n-부틸암모늄) (14.3 ml, 14.3 mmol)과 AcOH(아세트산) (0.8 ml, 14.3 mmol) 용액을 천천히 적가하였다. 한 시간 교반 후 반응혼합물을 과량의 증류수에 더하여 반응을 종료하고 고체 생성물을 여과 후 물로 3회 씻은 후 건조하여 흰색 고체 (1.9 g, 87 %)로 얻었다:

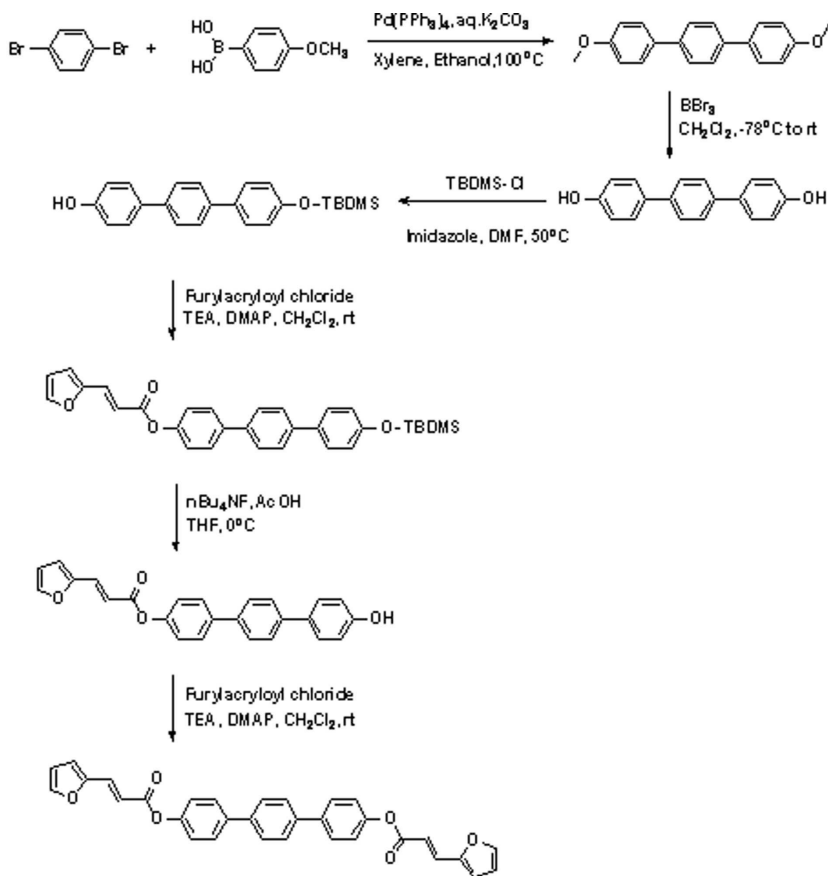
[0104] ¹HNMR(300MHz,DMSO-d₆) δ (ppm): 9.10 (1H, s), 7.57-7.51 (2H, m), 7.49 (2H, d), 7.36 (2H, d), 7.12 (2H, d), 6.83 (2H, d), 6.75 (1H, d), 6.50 (1H, dd), 6.42 (1H, d); MS (EI) m/z = 306.4 (M⁺).

[0105] 4,4'-비스(2-퓨릴아크릴로일옥시)바이페닐의 합성

[0106] 퓨릴아크릴 산 (1.0 g, 7.4 mmol)을 디클로로메탄 (50 ml)에 녹이고 DMF 2 - 3 방울을 넣은 후 온도를 0 °C로 낮추고 옥살릴 클로라이드 (0.7 ml, 7.4 mmol)를 천천히 넣고 2시간 후 온도를 상온으로 올려서 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 제조하였다. 다른 반응기에 4-하이드록시-4'-(2-퓨릴아크릴로일)바이페닐 (1.9 g, 6.2 mmol)를 디클로로메탄 (30 ml)에 녹이고 TEA (8.6 ml, 62.0 mmol) 및 DMAP (76 mg, 0.6 mmol)을 혼합 한 후 제조한 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 적가한 후 상온에서 3 시간 교반하였다. 반응혼합물을 과량의 증류수에 부어 반응을 종료하고 관 크로마토그래피로 추출한 후 농축하였다. 아세톤 (500 ml)에 완전히 녹인 후 헥세인 (700 ml)에 조금씩 넣어 재침전 후 흰색 고체 (1.5 g, 57%)를 얻었다:

[0107] ¹H NMR (300MHz,DMSO-d₆) δ 7.94 (2H, d), 7.76-7.68 (6H, m), 7.33 (4H, d), 7.10 (2H, d), 6.71 (2H, dd), 6.49 (2H, d); MS (EI) m/z = 426.1 (M⁺).

[0108] <실시예 2> 4,4'-비스(2-퓨릴아크릴로일옥시)터어페닐 합성



[0109]

[0110] 4,4'-디메톡시터어페닐의 합성

[0111] 다이브로모벤젠 (1.0 g, 4.2 mmol)을 자일레 (120 ml)에 녹인 후 2M의 K₂CO₃ 수용액 (5.3 ml)와 17 ml의 에탄올에 녹인 메톡시페닐 보론산 (1.6 g, 10.5 mmol)을 순서대로 넣고 30 분 동안 탈가스화한 후 Pd(PPh₃)₄ (0.97g, 4.4mmol)을 넣고 100 °C로 온도를 올린 후 24 시간 교반하였다. 실온으로 낮춘 반응혼합물을 과량의 물에 부어 반응을 종료하고 여과 후 고체를 증류수와 디클로로메탄 및 메탄올로 3 회 씻은 후 건조하여 흰색 고체 (0.9 g, 75 %)를 얻었다:

[0112] ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 7.68 (4H, s), 7.67 (4H, d), 7.05 (4H, d), 3.80 (6H, s); MS (EI) m/z =

290.1 (M+).

[0113] 4,4''-디하이드록시터어페닐의 합성

[0114] 4,4'-디메톡시터어페닐 (1.0 g, 3.4 mmol)을 디클로로메탄 (50 ml)에 녹인 후 -78 °C로 온도를 낮춘 후 BBr₃ (1.7ml, 17.2mmol)를 10 ml의 디클로로메탄에 희석 후 적가하였다. 이후 반응 온도를 실온으로 올린 후 10 시간 동안 교반하였다. 반응혼합물을 과량의 물에 부어 반응을 종료하고 여과 후 고체를 증류수, 디클로로메탄 및 메탄올로 3 회 씻은 후 건조하여 흰색 고체 (0.7 g, 79 %)를 얻었다:

[0115] ¹H NMR (300MHz, CD₃OD+DMSO-d₆) δ 7.57 (4H, s), 7.50 (4H, d), 6.86 (4H, d); MS (EI) m/z = 262.1 (M+).

[0116] 4-tert-부틸디메틸실릴옥시-4''-하이드록시터어페닐의 합성

[0117] 4,4' '' -디하이드록시터어페닐 (2.3 g, 8.8 mmol)을 DMF (60 ml)에 녹인 후 이미다졸 (1.2 g, 17.5 mmol), TBDMS-Cl (1.6 g, 10.5 mmol)을 넣고 50 °C에서 2 시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 반응혼합물을 과량의 물에 부어 반응을 종료하고 여과 후 고체를 관 크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체 (1.4 g, 43 %)를 얻었다:

[0118] ¹H NMR (300MHz, CDC13) δ 7.60 (4H, s), 7.55-7.48 (4H, m), 6.95-6.89 (4H, m), 1.02 (9H,s), 0.24 (6H,s); MS (EI) m/z = 376.5 (M+).

[0119] 4-tert-부틸디메틸실릴옥시-4''-(2-퓨릴아크릴로일옥시)터어페닐의 합성

[0120] 퓨릴아크릴 산 (0.6 g, 4.1 mmol)를 디클로로메탄 (50 ml)에 녹이고 DMF 2 - 3 방울을 넣은 후 온도를 0 °C로 낮추고 옥살릴 클로라이드 (0.4 ml, 4.1 mmol)을 천천히 넣고 2시간 후 온도를 상온으로 올려서 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 제조하였다.

[0121] 다른 반응기에 4-tert-부틸디메틸실릴옥시-4''-하이드록시터어페닐 (1.3 g, 3.5 mmol), TEA (4.8 ml, 34.5 mmol) 및 DMAP (42 mg, 0.3 mmol)를 혼합 한 후 제조한 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 적가한 후 상온에서 3 시간 교반하였다. 반응혼합물을 과량의 물에 부어 반응을 종료한 후 관 크로마토그래피로 추출하고 농축하였다. 관 크로마토그래피(HX:EA=5:1)로 정제하여 흰색 고체 (1.5 g, 88 %)를 얻었다:

[0122] ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆) δ 7.94 (1H, d), 7.78-7.61 (9H, m), 7.31 (2H, d), 7.10 (1H, d), 6.97 (2H, d), 6.71 (1H, dd), 6.50 (1H, d), 0.98 (9H, s), 0.23 (6H, s); MS (EI) m/z = 496.2 (M+).

[0123] 4-하이드록시-4''-(2-퓨릴아크릴로일옥시)터어페닐의 합성

[0124] 4-tert-부틸디메틸실릴옥시-4''-2(2-퓨릴아크릴로일옥시)터어페닐 (1.5 g, 3.0 mmol)을 THF (50 ml)에 녹인 후 온도를 0°C로 낮춘 후 미리 혼합한 nBu₄NF(9.0ml, 9.0mmol)과 glacial AcOH (0.5 ml, 9.0 mmol) 용액을 천천히 적가하였다. 한 시간 교반 후 반응혼합물을 과량의 증류수에 더하여 반응을 종료하고 고체 생성물을 여과 후 물로 3회 씻은 후 건조하여 흰색 고체 (0.9 g, 78 %)를 얻었다:

[0125] ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆) δ 9.60 (1H, s), 7.94 (1H, d), 7.78-7.67 (7H, m), 7.57 (2H, d), 7.31 (2H, d), 7.10 (1H, d), 6.88 (2H, d), 6.71 (1H, dd), 6.50 (1H, d); MS (EI) m/z = 382.1 (M+).

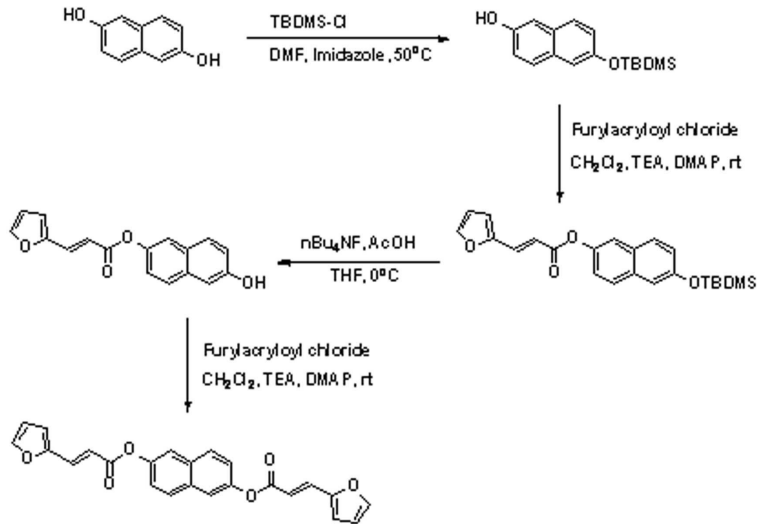
[0126] 4,4''-비스(2-퓨릴아크릴로일옥시)터어페닐의 합성

[0127] 퓨릴아크릴 산 (0.4 g, 2.8 mmol)을 디클로로메탄 (50 ml)에 녹이고 DMF 2 - 3 방울을 넣은 후 온도를 0 °C로 낮추고 옥살릴 클로라이드 (0.3 ml, 2.8 mmol)을 천천히 넣고 2시간 후 온도를 상온으로 올려서 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 제조하였다.

[0128] 다른 반응기에 4-하이드록시-4''-(2-퓨릴아크릴로일옥시)티어페닐 (29 mg, 0.2 mmol)을 혼합 한 후 제조한 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 적가한 후 상온에서 3 시간 교반하였다. 반응혼합물을 과량의 증류수에 부어 반응을 종료하고 관 크로마토그래피로 추출한 후 농축하였다. 관 크로마토그래피로 정제하여 흰색 고체 (0.6 g, 49 %)를 얻었다.

[0129] ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆) δ 7.94 (2H, d), 7.81-7.79 (8H, m), 7.74 (2H, d), 7.34 (4H, d), 7.10 (2H, d), 6.71 (2H, dd), 6.50 (2H, d); MS (FAB) m/z = 502 (M⁺).

[0130] <실시예 3> 2,6-비스(2-퓨릴아크릴로일옥시)나프탈렌 합성



[0131]

[0132] 2-(tert-부틸디메틸실릴옥시)-6-하이드록시나프탈렌의 합성

[0133] 나프탈렌-2,6-디올 (5.0 g, 31.2 mmol)을 DMF (250 ml)에 녹인 후 이미다졸(2.6 g, 37.5 mmol), TBDMSCl (5.7 g, 37.5 mmol)을 넣고 50 °C에서 2 시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 반응혼합물을 과량의 물에 부어 반응을 종료하고 여과 후 고체를 관 크로마토그래피(HX:EA=5:1)로 정제하여 흰색 고체 (4.6 g, 54 %)를 얻었다:

[0134] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.62-7.54 (2H, dd), 7.15-7.03 (4H, m), 1.04 (9H, s), 0.25 (6H, s); MS (EI) m/z = 274.0 (M⁺).

[0135] 2-(tert.-부틸디메틸실릴옥시)-6-(2-퓨릴아크릴로일옥시)나프탈렌의 합성

[0136] 퓨릴아크릴 산 (2.8 g, 20.1 mmol)를 디클로로메탄 (150 ml)에 녹이고 DMF 2 - 3 방울을 넣은 후 온도를 0 °C로 낮추고 옥살릴 클로라이드 (1.8 ml, 20.1 mmol)을 천천히 넣고 2시간 후 온도를 상온으로 올려서 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 제조하였다.

[0137] 다른 반응기에 2-(tert-부틸디메틸실릴옥시)-6-하이드록시나프탈렌 (4.6 g, 16.8 mmol), TEA (23.4 ml, 167.6 mmol) 및 DMAP (0.2 g, 1.7 mmol)를 혼합 한 후 제조한 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 적가한 후 상온에서 3 시간 교반하였다. 반응혼합물을 과량의 물에 부어 반응을 종료한 후 관 크로마토그래피로 추출하고 농축하였다. 관 크로마토그래피 HX:EA=5:1)로 정제하여 흰색 고체 (5.8 g, 88 %)를 얻었다.

[0138] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ 7.72-7.67 (2H, dd), 7.66 (1H, d), 7.55-7.53 (2H, m), 7.25-7.20 (2H, m), 7.11-7.07 (1H, dd), 6.70 (1H, d), 6.57 (1H, d), 6.51 (1H, dd), 1.02 (9H, s), 0.24 (6H, s); MS (EI) m/z = 394.2 (M⁺).

[0139] 2-(하이드록시)-6-(2-퓨릴아크릴로일옥시)나프탈렌의 합성

[0140] 2-(tert.-부틸디메틸실릴옥시)-6-(2-퓨릴아크릴로일옥시)나프탈렌 (5.8 g, 14.7 mmol)를 THF (150 ml)에 녹인 후 온도를 0 °C로 낮춘 후 미리 혼합한 nBu₄NF(44ml, 44.1mmol)과 AcOH (2.5 ml, 44.1 mmol) 용액을 천천히 적가하였다. 한 시간 교반 후 반응혼합물을 과량의 증류수에 더하여 반응을 종료하고 고체 생성물을 여과 후 물로 3회 씻은 후 건조하여 흰색 고체 (4.0 g, 97 %)를 얻었다:

[0141] ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆) δ 9.33 (1H, s), 7.73. (1H, d), 7.67-7.59 (3H, m), 7.49 (1H, d), 7.19-7.11 (3H, m), 6.80 (1H, d), 6.57 (1H, dd), 6.52 (1H, d); MS (EI) m/z = 280.0 (M⁺).

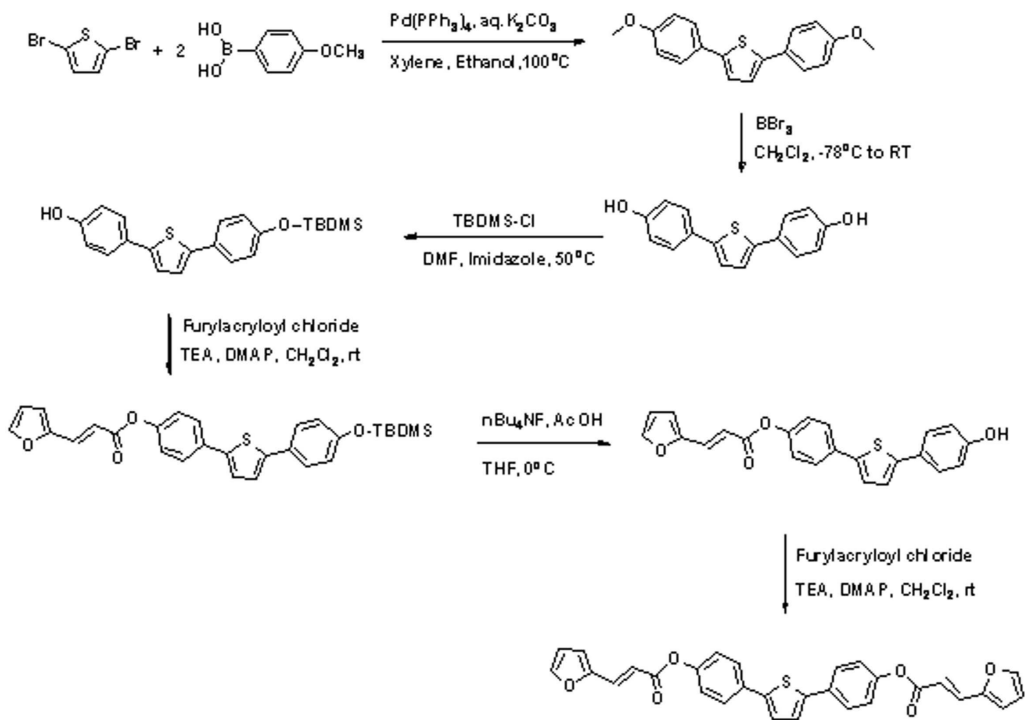
[0142] 2,6-비스(2-퓨릴아크릴로일옥시)나프탈렌의 합성

[0143] 퓨릴아크릴 산 (2.4 g, 17.1 mmol)을 디클로로메탄 (100 ml)에 녹이고 DMF 2 - 3 방울을 넣은 후 온도를 0 °C로 낮추고 옥살릴 클로라이드 (1.5 ml, 17.1 mmol)을 천천히 넣고 2시간 후 온도를 상온으로 올려서 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 제조하였다.

[0144] 다른 반응기에 2-(하이드록시)-6-(2-퓨릴아크릴로일옥시)나프탈렌 (4.0 g, 14.3mmol)를 디클로로메탄 (100 ml)에 녹이고 TEA (19.9 ml, 142.7 mmol), DMAP (170 mg, 1.4 mmol)을 혼합 한 후 제조한 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 적가한 후 상온에서 3 시간 교반하였다. 반응혼합물을 과량의 증류수에 부어 반응을 종료하고 디클로로메탄으로 추출한 후 1/2 가량 농축하였다. 농축 후 나온 고체 생성물을 여과 후 건조하여 흰색 고체 (2.5g, 44%)를 얻었다:

[0145] ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆) δ 8.02 (2H, d), 7.95 (2H, d), 7.82 (2H, d), 7.77 (2H, d), 7.45 (2H, dd), 7.11 (2H, d), 6.72 (2H, dd), 6.53 (2H, d); MS (EI) m/z = 400.1 (M⁺).

[0146] <실시예 4> 2,5-비스[4-(2-퓨릴아크릴로일옥시)페닐]싸이오펜 합성



[0147]

[0148] 2,5-비스(4-메톡시페닐)싸이오펜의 합성

[0149] Dibromothiophene (5.3 g, 21.9 mmol)을 자일렌 (120 ml)에 녹인 후 2M의 K₂CO₃ 수용액(25ml)과 80 ml의 에탄올

녹인 메톡시페닐 보론산 10.0 g (65.7 mmol)을 순서대로 넣고 30 분 동안 탈가스화한 후 Pd(PPh₃) (45.1g, 4.4mmol)을 넣고 100 °C로 온도를 올린 후 24 시간 교반하였다. 온도를 실온으로 낮춘 반응혼합물을 과량의 물에 부어 반응을 종료하고 여과 후 고체를 증류수와 디클로로메탄, 메탄올로 3회 씻은 후 건조하여 연한 연두색 고체 (6.0 g, 93 %)를 얻었다:

[0150] ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 7.61 (4H, d), 7.36 (2H, s), 7.01 (4H, d), 3.79 (6H, s); MS (EI) m/z = 296.1 (M⁺).

[0151] 2,5-비스(4-하이드록시페닐)싸이오펜의 합성

[0152] 2,5-비스(4-메톡시페닐)싸이오펜 (6.0 g, 20.3 mmol)을 디클로로메탄 (200 ml)에 녹인 후 -78 °C로 온도를 낮춘 후 BBr₃ (9.8ml, 101.3mmol)를 30 ml의 디클로로메탄에 희석하여 적가하였다. 이후 반응 온도를 실온으로 올린 후 10 시간 동안 교반하였다. 반응혼합물을 과량의 물에 부어 반응을 종료하고 여과 후 고체를 디클로로메탄으로 여러 차례 씻은 후 건조하여 갈색 고체 (5.1 g, 94 %)를 얻었다:

[0153] ¹H NMR (300MHz, CD₃OD+DMSO-d₆) δ 7.40 (4H, d), 7.08 (2H, s), 6.75 (4H, d); MS (EI) m/z = 268.5 (M⁺).

[0154] 2-(4-하이드록시페닐)-5-(4-tert-부틸디메틸실릴옥시페닐)싸이오펜의 합성

[0155] 2,5-비스(4-하이드록시페닐)싸이오펜 (5 g, 18.6 mmol)를 DMF 200 ml에 녹인 후 이미다졸(2.5 g, 37.3 mmol), TBDMS-Cl (4.2 g, 28.0 mmol)을 넣고 50 °C에서 2 시간 교반하였다. 실온까지 냉각한 반응혼합물을 과량의 물에 부어 반응을 종료하고 여과 후 고체를 판 크로마토그래피로 정제하여 연노란색 고체 (4.0 g, 56 %)를 얻었다:

[0156] ¹H NMR (300MHz, Acetone-d₆) δ 7.59-7.50 (4H, m), 7.29 (1H, d), 7.25 (1H, d), 6.96-6.87 (4H, m), 1.02 (9H, s), 0.25 (6H, s); MS (EI) m/z = 382.1 (M⁺).

[0157] 2-[4-(2-퓨릴아크릴로일옥시)페닐]-5-(4-tert-부틸디메틸실릴옥시페닐)싸이오펜의 합성

[0158] 퓨릴아크릴 산 (1.6 g, 11.5 mmol)를 MC (100 ml)에 녹이고 DMF 2-3 방울을 넣은 후 온도를 0°C로 낮추고 옥살릴 클로라이드 (1.0 ml, 11.5 mmol)을 천천히 넣고 2 시간 후 온도를 상온으로 올려서 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 제조하였다.

[0159] 다른 반응기에 2-(4-하이드록시페닐)-5-(4-tert-부틸디메틸실릴옥시페닐)싸이오펜 (4 g, 10.5 mmol), TEA (14.6 ml, 104.6 mmol)와 DMAP (0.13 g, 1.0 mmol)를 혼합 한 후 제조한 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 적가한 후 상온에서 3 시간 교반하였다. 반응혼합물을 과량의 물에 부어 반응을 종료한 후 MC로 추출하고 농축하였다. 판 크로마토그래피 (HX:EA=5:1)로 정제하여 연노란색 고체 (3.8 g, 72 %)를 얻었다:

[0160] ¹H NMR (300MHz, Acetone-d₆) δ 7.80 (1H, d), 7.76 (2H, d), 7.71 (1H, d), 7.63 (2H, d), 7.45 (1H, d), 7.36 (1H, d), 7.28 (2H, d), 7.00 (1H, d), 6.97 (2H, d), 6.67 (1H, dd), 6.49 (1H, d), 1.02 (9H, s), 0.26 (6H, s); MS (EI) m/z = 502.1 (M⁺).

[0161] 2-[4-(2-퓨릴아크릴로일옥시)페닐]-5-(4-하이드록시페닐)싸이오펜의 합성

[0162] 2-[4-(2-퓨릴아크릴로일옥시)페닐]-5-(4-tert-부틸디메틸실릴옥시페닐)싸이오펜 (3.8 g, 7.6 mmol)을 THF (100 ml)에 녹인 후 온도를 0 °C로 낮춘 후 미리 혼합한 nBu₄NF(22.7ml, 22.7mmol)과 AcOH (1.3 ml, 22.7 mmol) 용액을 천천히 적가하였다. 한 시간 교반 후 반응혼합물을 과량의 증류수에 더하여 반응을 종료하고 고체 생성물을 여과 후 물로 3회 씻은 후 건조하여 노란색 고체 (2.9 g, 99 %)를 얻었다:

[0163] ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆) δ 9.73 (1H, s), 7.94 (1H, d), 7.73-7.68 (3H, m), 7.52-7.48 (3H, m), 7.34 (1H, d), 7.27 (2H, d), 7.10 (1H, d), 6.84 (2H, d), 6.71 (1H, dd), 6.48 (1H, d); MS (EI) m/z = 388.0 (M⁺).

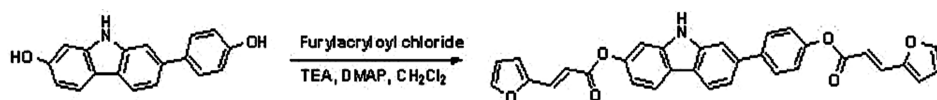
[0164] 2,5-비스[4-(2-퓨릴아크릴로일옥시)페닐]싸이오펜의 합성

[0165] 퓨릴아크릴 산 (0.81 g, 5.9 mmol)를 디클로로메탄 (100 ml)에 녹이고 DMF 2 - 3 방울을 넣은 후 온도를 0 °C로 낮추고 옥살릴 클로라이드 (0.52 ml, 5.9 mmol)을 천천히 넣고 2 시간 후 온도를 상온으로 올려서 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 제조하였다.

[0166] 다른 반응기에 2-[4-(2-퓨릴아크릴로일옥시)페닐]-5-(4-하이드록시페닐)싸이오펜 (1.9 g, 4.9 mmol), TEA (6.8 ml, 48.9 mmol) 및 DMAP (59.8 mg, 0.5 mmol)을 혼합 한 후 제조한 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 적가한 후 상온에서 3 시간 교반하였다. 반응혼합물을 과량의 증류수에 부어 반응을 종료하고 디클로로메탄로 추출한 후 농축하였다. 컬럼크로마토그래피로 정제하여 노란색 고체 (2.1 g, 84 %)를 얻었다:

[0167] ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 7.94 (2H, d), 7.77 (4H, d), 7.74 (2H, d), 7.56 (2H, s), 7.30 (4H, d), 7.10 (2H, d), 6.71 (2H, dd), 6.48 (2H, d); MS (FAB) m/z = 509 (M⁺).

[0168] <실시예 5> 2-(4-퓨릴아크릴로일옥시)페닐-7-퓨릴아크릴로일옥시카바졸의 합성



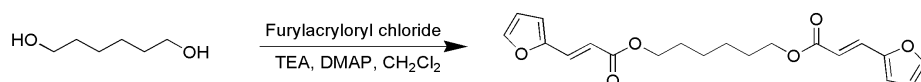
[0169]

[0170] 2-(4-하이드록시페닐)-7-하이드록시카바졸(4.5g, 16.2 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 (8.6 g, 71.3 mmol), 퓨릴아크릴로일 산(9 g, 48.6 mmol)을 디클로로메탄 200 ml와 DMF 50 ml에 녹인 후 교반한다. 20분 후 DCC (14.8 g, 71.3 mmol)을 적가한다. 24시간 후 부생성물을 필터 후 용매를 제거한다. 용리제로서 헥산-에틸 아세테이트 (3/1)에 실리카 겔 칼럼으로 분리하여 연노란색 고체, 2-(4-퓨릴아크릴로일옥시)페닐-7-퓨릴아크릴로일옥시카바졸 (2.7 g)을 얻었다:

[0171] ¹H NMR (Acetone-d₆, 300MHz) δ = 10.55 (s, 1H, NH), 8.20-8.14 (q, 2H, ArH), 7.81-7.78 (m, 1H, ArH), 7.70-7.67 (d, 2H, =CH), 7.53-7.51 (dd, 1H, ArH), 7.38-7.38 (m, 1H, ArH), 7.32-7.30 (m, 2H, ArH), 7.03-7.01 (dd, 1H, ArH), 6.99-6.98 (m, 2H, ArH), 6.66-6.51 (m, 2H, ArH), 6.51-6.48 (q, 2H, =CH); MS m/z 515(M⁺)

[0172] 또한, 본 발명의 광반응성기로 퓨릴아크릴레이트기가 도입된 중합성 메조겐의 향상된 광반응성을 비교 평가하기 위하여, 하기 광반응성기로 퓨릴아크릴레이트기를 도입한 실시예 6 및 광반응성기로 메타아크릴레이트를 도입한 비교예 1의 화합물을 합성하였다.

[0173] <실시예 6> 1,6-비스(2-퓨릴아크릴로일옥시)헥산(HX-FA) 합성



[0174]

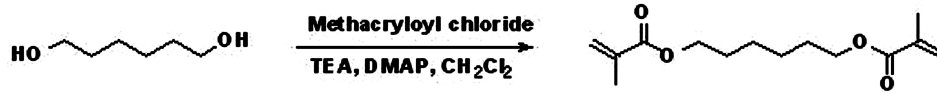
[0175] 퓨릴아크릴 산 (7.0 g, 50.8 mmol)을 디클로로메탄 (300 ml)에 녹이고 DMF 2 - 3 방울을 넣은 후 온도를 0 °C로 낮추고 옥살릴 클로라이드 (4.5 ml, 50.8 mmol)을 천천히 넣고 2 시간 후 온도를 상온으로 올려서 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 제조하였다.

[0176] 다른 반응기에 1,6-헥산디올 (2.0 g, 16.9mmol)를 디클로로메탄 (100 ml)에 녹이고 TEA (23.6 ml, 169.2 mmol) 및 DMAP (0.2 g, 1.7 mmol)을 혼합한 후 제조한 퓨릴아크릴로일 클로라이드를 적가한 후 상온에서 3 시간 교반하였다. 반응혼합물을 과량의 증류수에 부어 반응을 종료하고 디클로로메탄으로 추출한 후 관 크로마토그래피

(HX:EA=20:1 - 8:1의 용매)로 분리하여 연노란색 고체(4.8 g, 79.1%)로 얻었다:

[0177] $^1\text{H NMR}$ 300MHz, DCl_3) δ 7.47 (2H, d), 7.44 (2H, d), 6.61 (2H, d), 6.47 (2H, dd), 6.34 (2H, d), 4.21 (4H, t), 1.74 (4H, quint), 1.47 (4H, m); MS (EI) m/z = 358 (M^+).

[0178] <비교예 1> 1,6-비스(메타아크릴로일옥시)헥산 (HX-MA) 합성



[0180] 메타크릴 산 (5.7 g, 67.7 mmol)을 디클로로벤젠 (300 ml)에 녹이고 DMF 2 - 3 방울을 넣은 후 온도를 0 °C로 낮추고 옥살릴 클로라이드 (6.0 ml, 67.7 mmol)을 천천히 넣고 2시간 후 온도를 상온으로 올려서 메타크릴 클로라이드를 제조하였다.

[0181] 다른 반응기에 1,6-헥산디올 (2.0 g, 16.9 mmol)를 디클로로메탄 (100 ml)에 녹이고, TEA (23.6 ml, 169.2 mmol) 및 DMAP (0.2 g, 1.7 mmol)을 혼합한 후 제조한 메타크릴 클로라이드를 적가한 후 상온에서 3 시간 교반하였다. 반응혼합물을 과량의 증류수에 부어 반응을 종료하고 디클로로메탄으로 추출한 후, 관 크로마토그래피 (HX:EA=50:1의 용매)로 분리하여 액체 상태 (1.7 g, 39.5%)로 얻었다:

[0182] $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 6.09 (2H, m), 5.55 (2H, m), 4.16 (4H, t), 1.94 (6H, m), 1.71 (4H, quint), 1.45 (4H, m).

[0183] <실험예 1> 호스트 액정과의 용해성 평가

[0184] 본 발명의 광반응성기로 푸릴아크릴레이트기가 도입된 중합성 메조겐의 호스트 액정과의 높은 용해성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 - 5의 중합성 메조겐 에 대하여 호스트 액정과의 용해성을 평가하였고, 그 결과를 하기 표1에 나타내었다.

[0185] 실시예 1 - 5의 중합성 메조겐의 호스트 액정과의 용해성을 평가하기 위해, 수직배향용 액정(MLC-6608, Merck)에 0.5 wt.%의 실시예 1 - 5의 중합성 메조겐을 섞어 교반하고 1시간 후 육안으로 관찰하였다. 또한 저온에서 안정성을 평가하기 위해 -30 °C에서 3 일간 방치 후 변화를 관찰하였다. 관찰한 실시예 1 - 5의 중합성 메조겐의 호스트 액정과의 용해도를 매우 잘 녹을 경우-(⊙), 약간 가열시 녹을 경우-(○) 및 녹지 않을 경우-(X)로 표시하여 아래 표에 정리하였다.

표 1

[0186]

구분	실온	-30 °C
실시예 1	○	○
실시예 2	○	○
실시예 3	X	X
실시예 4	○	○
실시예 5	○	○

[0187] 그 결과, 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 3의 나프탈렌을 코어로 갖는 중합성 메조겐은 실온 및 -30 °C의 온도에서 호스트 액정에 녹지 않는 반면, 실시예 1 - 2 및 4 - 5의 각각, 비스페닐, 터어페닐, 다이싸이오펜 및 카바졸 코어를 갖는 중합성 메조겐은 실온 및 -30 °C의 온도에서 약간의 가열시 호스트 액정에 녹일 수 있다.

[0188] 이로부터, 본 발명의 실시예 1 - 2 및 4 - 5의 중합성 메조겐 화합물은 비대칭 구조로 인해 수직배향형 호스트 액정에 우수한 용해성을 가짐을 알 수 있다.

[0189] 따라서, 본 발명의 광반응성기로 푸릴아크릴레이트를 도입한 중합성 메조겐 화합물은, 호스트 액정과 함께 자외선에 의해 중합 가능한 메조겐 화합물을 섞어 호스트 액정의 경사를 제어하는 고분자 안정화 배향 유형의 액정 디스플레이용 중합성 액정 조성물로 유용하게 사용될 수 있음을 확인할 수 있다.

[0190] <실험예 2> FT-IR을 이용한 광반응성 평가

[0191] 본 발명의 광반응성기로 푸릴아크릴레이트기가 도입된 중합성 메조겐의 향상된 광반응성을 비교 평가하기 위하여, 실시예 6 및 비교예 1의 화합물에 대하여, FT-IR을 이용한 광반응성 평가를 수행하였고, 그 결과를 하기 표 2 및 도 2에 나타내었다.

[0192]

[0193] 실시예 6 및 비교예 1의 화합물을 각각 1,2-디클로로에탄에 10 wt.%로 녹인 후 KBr 펠렛에 코팅하고, 1 - 50 J까지의 UV (365 nm)를 조사한 후, 각각의 광량별 FT-IR 스펙트럼을 얻었다. 얻어진 스펙트럼에서 C=O 밴드와 C=C밴드의 면적 비율로부터 광경화 정도를 계산하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0194]

구분	0J	1J	2J	3J	5J	10J	20J	30J	50J
실시예 6의 광경화 정도(%)	0(%)	-2	35	53	72	80	83	80	78
비교예 1의 광경화 정도(%)	0	10	14	14	16	17	16	18	18

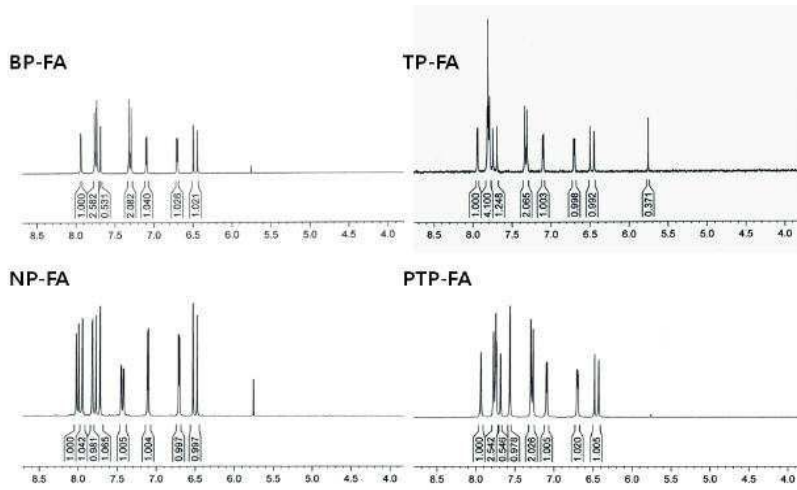
[0195] 그 결과, 상기 표 2 및 도 2로부터 본 발명의 실시예 6의 중합성 메조겐은 자외선 조사 에너지가 증가함에 따라 20 J의 자외선 조사 에너지까지 광경화 정도가 현저히 높아지면서, 20 J의 자외선 조사 에너지에서 최대 83 %의 광경화도를 나타냈다. 반면, 비교예 1의 메타크릴레이트를 광반응성기로 갖는 화합물은 자외선 조사 에너지가 증가함에 따라 광경화 정도가 증가하기는 하지만 그 상승폭이 미미하며, 최대 18 %의 광경화 정도를 나타냈다.

[0196] 이로부터, 본 발명의 실시예 6의 광반응성기로 푸릴아크릴레이트가 도입된 중합성 메조겐은 광개시제가 없이도 비교예 1의 종래 광반응성기로 알려진 메타크릴레이트가 도입된 화합물보다 광반응성이 우수함을 확인할 수 있다.

[0197] 따라서, 본 발명의 메톡시아크릴레이트기가 도입된 중합성 메조겐은 상대적으로 낮은 에너지에서도 광 반응 효율이 높기 때문에 종래 고분자 안정화 배향 유형에 사용되는 중합성 메조겐의 문제점인 미반응 단량체에 의한 전압유지를 저하 및 장기 신뢰성의 문제를 극복할 수 있고, 중합을 위해 많은 노광량을 요구하지 않기 때문에 높은 에너지로 인한 호스트 액정 및 반응성 메조겐의 구조 설계를 제한하지 않게 된다. 따라서, 본 발명의 메톡시아크릴레이트기가 도입된 중합성 화합물은 고분자 안정화 배향 유형의 액정디스플레이용 중합성 액정 조성물로 유용하게 사용될 수 있다.

도면

도면1



도면2

